

The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | More choices...

Tools: Add to Work File:

View: INPADOC | Jump to:

Go to: Derwent

Title: **JP11102845A2: ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF**

Derwent Title: Composition of electrode for electric double layer capacitors - has polyimide or polyamideimide resin binding material which is mixed with carbonaceous material [Derwent Record]

Country: JP Japan
Kind: A

Inventor: KAZUHARA MANABU;
HIRATSUKA KAZUYA;
IKEDA KATSUHARU;
KAWASATO TAKESHI;

Assignee: ASAHI GLASS CO LTD
News, Profiles, Stocks and More about this company

Published / Filed: 1999-04-13 / 1997-09-29

Application Number: JP1997000264252

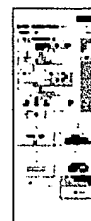
IPC Code: H01G 9/058;

Priority Number: 1997-09-29 JP19971997264252

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the bonding strength between a current-collecting body to a polarized electrode, to increase the capacity of an electric double layer capacitor and to contrive to make the capacitor superior in a charging and discharge cycle durability by a method, wherein a polyimide and/or a polyamide-imide resin are/is used as a bonding material contained in a mixture which is formed integrally with the current-collecting body.

SOLUTION: An N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) solution containing active carbon powder, carbon black and a polymide and an NMP are wet-mixed by a ball mill. An NMP solution containing a colloidal graphite and a thermosetting polyamide-imide resin is added to this mixture to mix the mixture with the NMP solution by the ball mill, and a slurry is prepared. The slurry is applied on one surface of an aluminium-etching foil to form electrode layers and after the electrode layers have dried, the electrode layers are press-rolled, and moreover they are thermoset and are press-rolled to form an electrode body. Two electrode bodies of a prescribed effective electrode area are obtained from this electrode body to use these tow electrode bodies as a positive electrode body and a negative electrode body, and the electrode layers are made to oppose each other in such a way that they are made to face opposite each other via a separator. After that, impurities are removed, and the electrode layers are vacuum-impregnated with a propylene carbonate solution.


COPYRIGHT: (C)1999,JPO



BEST AVAILABLE COPY

Family: None

Forward
References: **Go to Result Set:** Forward references (1)

PDF	Patent	Pub. Date	Inventor	Assignee	Title
	US6709560	2004-03-23	Andelman; Marc D.	Biosource, Inc.	Charge barrier flow-thi capacitor

Other Abstract
Info: None



Nominate this for the Gall

© 1997-2004 Thomson

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Home](#)



(19)

(11) Publication number: **11102845 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **09264252**(51) Intl. Cl.: **H01G 9/058**(22) Application date: **29.09.97**

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 13.04.99</p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: ASAHI GLASS CO LTD</p> <p>(72) Inventor: KAZUHARA MANABU HIRATSUKA KAZUYA IKEDA KATSU HARU KAWASATO TAKESHI</p> <p>(74) Representative:</p>
---	--

(54) ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the bonding strength between a current-collecting body to a polarized electrode, to increase the capacity of an electric double layer capacitor and to contrive to make the capacitor superior in a charging and discharge cycle durability by a method, wherein a polyimide and/or a polyamide-imide resin are/is used as a bonding material contained in a mixture which is formed integrally with the current-collecting body.

SOLUTION: An N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) solution containing active carbon powder, carbon black and a polymide and an NMP are wet-mixed by a ball mill. An NMP solution containing a colloidal graphite and a thermosetting polyamide-imide resin is added to this mixture to mix the mixture with the NMP solution by the ball mill, and a slurry is prepared. The slurry is applied on one surface of an aluminium-etching foil to form electrode layers and after the electrode layers have dried, the electrode layers are press-rolled, and moreover they are thermoset and are press-rolled to form an electrode body. Two electrode bodies of a prescribed effective electrode area are obtained from this

electrode body to use these tow electrode bodies as a positive electrode body and a negative electrode body, and the electrode layers are made to oppose each other in such a way that they are made to face opposite each other via a separator. After that, impurities are removed, and the electrode layers are vacuum-impregnated with a propylene carbonate solution.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-102845

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 G 9/058

識別記号

F I
H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-264252

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 池田 克治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 容量が大きく、充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 炭素質粉末と結合材とを含む混合物を集電体と一体化してなる分極性電極を正極体及び負極体とし、かつ、非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記結合材が、ポリイミド樹脂及び／又はポリアミドイミド樹脂である電気二重層キャパシタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素質粉末と結合材とを含む混合物を集電体と一体化してなる分極性電極を正極体及び負極体とし、かつ、非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記結合材が、ポリイミド樹脂及び／又はポリアミドイミド樹脂であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】結合材が、分極性電極中に3～30重量%含まれる請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】正極体及び負極体が、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂前駆体及びポリアミドイミド樹脂前駆体からなる群から選ばれる1種を有機溶媒に溶解させたワニスに炭素質粉末を分散させて塗工液とし、該塗工液を集電体に塗工し、加熱硬化させることを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層キャパシタ、特に作動信頼性に優れた電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、電気二重層キャパシタの容量密度を向上させるため、分極性電極には高比表面積の活性炭、カーボンブラック等の炭素材料、金属又は導電性金属酸化物の微粒子等が用いられている。これらの高比表面積の分極性電極は、効率よく充電及び放電するため、集電体と呼ばれる金属や黒鉛等の抵抗の小さい層又は箔と接合されている。集電体としては、通常電気化学的に耐食性の高いアルミニウム等のバルブ金属、SUS304、SUS316L等のステンレス鋼等が使用される。

【0003】電気二重層キャパシタの電解液としては有機電解液と水電解液があるが、作動電圧が高く、充電状態のエネルギー密度を大きくできることから、有機電解液を用いた電気二重層キャパシタが注目されている。有機電解液を用いる場合、電気二重層キャパシタセルの内部に水分が存在すると、水分の電気分解により性能が劣化するため、分極性電極を十分に脱水する必要がある、通常、減圧下で加熱する乾燥処理が施される。

【0004】分極性電極としては、主に活性炭が主成分として使用されるが、活性炭は通常粉末状であり、例えばポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂を含む結合材と混合してあらかじめシート状に成形し、これを集電体と電気的に接続させて電極体として用いる。この際、活性炭を含む電極シートと集電体との接合強度が強く、かつ電気的な接触抵抗が小さくなるように、例えば導電性接着層を電極シートと集電体の間に介在させる。しかし、電極自体の抵抗の低減には電極層の厚さを薄く

することが有効であるのに対し、上記の方法で連続的に工業的に例えば100 μ m程度の電極シートに成形することは困難である。

【0005】また、例えばカルボキシメチルセルロース等の炭化水素系結合材を水に溶解し、これに活性炭を分散させてスラリーとし、このスラリーを集電体に塗布し乾燥して電極体とする方法もある。しかし、こうして得た電極体は、電極と集電体との接合強度が弱く、またカルボキシセルロース等のセルロースは耐熱性が乏しく、高温加熱や真空加熱により電極内の水分等の不純物を十分に除去できない。

【0006】カルボキシセルロースのかわりにポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂を結合材とし、これを有機溶媒に溶解した溶液に活性炭を分散させてスラリーとし、このスラリーを集電体に塗布し乾燥して電極体とする方法もある。しかし、特定の有機溶媒に可溶なポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂からなる結合材では電極と集電体との接合強度が弱く、大きな接合強度は得られない。さらに耐熱性も充分ではなく、高温加熱や真空加熱により電極内の水分等の不純物を十分に除去できないため充分な充放電サイクル特性が得られず、さらなる充放電サイクル信頼性を向上させる必要があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、集電体と分極性電極との接合強度が強く、容量が大きく、充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素質粉末と結合材とを含む混合物を集電体と一体化してなる分極性電極を正極体及び負極体とし、かつ、非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記結合材が、ポリイミド樹脂及び／又はポリアミドイミド樹脂であることを特徴とする電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供する。

【0009】本明細書において、炭素質粉末と結合材とを含む分極性電極を集電体と一体化させたものを電極体という。そして、この電極体を正極側に用いる場合は正極体、負極側に用いる場合は負極体という。

【0010】本発明の電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極に含まれる結合材は、ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂であり、これら樹脂の耐熱温度は通常200～400℃の範囲にあり耐熱性が高い。ポリイミド樹脂はその主鎖の繰り返し単位中にイミド結合を有する樹脂の総称であり、耐薬品性、機械的性質、寸法安定性、電気的特性において優れている。

【0011】ポリイミド樹脂は、線状ポリイミド樹脂と硬化型ポリイミド樹脂に大別できる。線状ポリイミド樹脂には熱可塑性樹脂と非熱可塑性樹脂があり、硬化型樹脂には熱硬化性樹脂と光硬化性樹脂が含まれるが、いず

れのタイプのポリイミド樹脂も、樹脂を溶剤に溶かしたワニスと結合材として使用するのが好ましい。

【0012】ポリアミドイミド樹脂は、その主鎖の繰り返し単位中にイミド結合とアミド結合とを有する樹脂の総称であり、ポリイミド樹脂に比べ耐熱性は少し劣るが可撓性に富み耐摩耗性が優れる。ポリアミドイミド樹脂も、樹脂を溶剤に溶かしたワニスと結合材として使用するのが好ましい。

【0013】ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂のワニスには、溶剤に可溶なポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂を溶剤に溶解したものと、ポリアミック酸等のポリイミド樹脂前駆体又はポリアミドイミド樹脂前駆体を溶剤に溶解したものであって、高温の熱処理によりポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂になるものがあるが、いずれも同様に使用できる。

【0014】ポリイミド樹脂のワニスの商品名を具体的に例示すると、宇部興産社の「U-ワニス」（ポリアミック酸を溶剤に溶解したもの）、新日本理化社の「リカコート」（溶剤に可溶なポリイミド樹脂を溶剤に溶解したもの）、デュポン社の「パイヤーML」、日立化成社の「PIQ」、東レ社の「トレニース」、旭化成工業社の「バイメル」がある。また、溶剤に可溶なポリアミドイミド樹脂を溶剤に溶解したワニスとしては、東洋紡社の「N7525」や「NA-11」等がある。

【0015】本発明における分極性電極は、抵抗を低くするためにカーボンブラックや黒鉛等の導電材を含んでもよい。本発明における電極体は例えば以下のようにして作製できる。

【0016】結合材として使用する樹脂は、粉末又はワニスとして使用することが好ましく、これらの形態の樹脂をN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）等の溶剤に溶解し、この溶液に例えば活性炭粉末、導電材としてカーボンブラック粉末や黒鉛微粒子を分散させてスラリーとする。このスラリーを集電体の表面にダイコータ、ドクターブレード、アプリケーター等によって塗工し、予備乾燥後、200℃以上、好ましくは250℃以上の高温中、さらに好ましくは減圧下で加熱乾燥し、集電体上に分極性電極を形成する。このようにして得られた電極体は、集電体箔と電極とが強固に接合されている。

【0017】本発明において、分極性電極中に結合材は3～30重量%含まれることが好ましい。結合材は分極性電極層中に3重量%以上含まれることによって実用性のある接合強度が得られる。しかし、あまり多く含まれると分極性電極の電気抵抗が大きくなるので30重量%以下とするのが好ましい。より好ましくは5～15重量%である。

【0018】本発明の電気二重層キャパシタに使用される有機電解液は特に限定されず、公知の有機溶媒にイオン解離性の塩類を含む有機電解液を使用できる。なかで

も $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 、 $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ （ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基で、それぞれ同じでも異なってもよい）等で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のアニオンとからなる塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液を使用するのが好ましい。

【0019】上記有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、スルホラン又はこれらの混合溶媒が好ましく使用できる。

【0020】本発明の電気二重層キャパシタの分極性電極は、電気化学的に不活性な高比表面積の材料であれば使用できるが、比表面積が大きい活性炭粉末を主成分とするのが好ましい。また、活性炭粉末以外の、カーボンブラック、ポリアセン、金属微粒子、導電性金属酸化物微粒子等の大比表面積の材料も好ましく使用できる。

【0021】上記の分極性電極を電氣的に接続するための集電体は、導電性に優れ、かつ電気化学的に耐久性のある材料であればよく、アルミニウム、チタン、タンタル等のパルプ金属、ステンレス鋼、金、白金等の貴金属、黒鉛、グラッシーカーボン、カーボンブラックを含む導電性ゴム等の炭素系材料等、いずれも好ましく使用できる。

【0022】

【実施例】

【例1】活性炭粉末45重量部、カーボンブラック5重量部、ポリイミド樹脂（新日本理化社製、商品名：リカコート）20重量%を含有するNMP溶液50重量部、及びNMP100重量部をボールミルで湿式混合し、この混合物に、コロイド状黒鉛14.4重量%と熱硬化性ポリアミドイミド樹脂3.6重量%とを含有するNMP溶液100重量部を加えてさらにボールミルにて混合して、固形分濃度26重量%のスラリーを調製した。幅10cm、厚さ30μmのアルミニウムエッチング箔の片面にこのスラリーを塗布して電極層を形成し、120℃で30分乾燥後プレス圧延し、さらに270℃で30分熱硬化させ、プレス圧延して厚さ100μmの電極体を作製した。

【0023】上記の電極体から有効電極面積4cm×6cmの2枚の電極体を得てこれを正極体及び負極体とし、厚さ160μmのガラス繊維マットからなるセパレータを介して電極層が対面するように対向させた。その後、230℃で5時間真空乾燥して不純物を除去した。次いで、1.5mol/lの $(C_2H_5)_3(CH_3)NPF_6$ のプロピレンカーボネート溶液を電解液として真空含浸させて、電解液含浸素子を作製し電気二重層キャパシタとした。

【0024】得られた電気二重層キャパシタの初期の放電容量及び内部抵抗を測定した後、40℃の恒温槽中で

0～2.8Vの間で1Aの定電流による充放電を3000サイクル繰り返し、3000サイクル後の放電容量及び内部抵抗を測定し、前後の性能変化を観察することにより、電気二重層キャパシタの長期的な作動信頼性を加速的に評価した。初期容量は6.5F、初期内部抵抗は0.25Ωであり、サイクル試験後の容量は6.2F、内部抵抗は0.30Ωであった。

【0025】〔例2〕ポリイミド樹脂を使用せず、ポリアミドイミド樹脂（東洋紡社製、商品名：N7525）が電極層中に8重量%含まれるように調製した以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタ素子を作製し、例1と同様に性能を評価した。初期容量は6.1F、初期内部抵抗は0.25Ωであり、サイクル試験後の容量は5.8F、内部抵抗は1.10Ωであった。

【0026】〔例3〕ポリイミド樹脂のかわりにポリフッ化ビニリデンを使用し、かつ熱硬化させる温度を180℃、真空乾燥する温度を150℃とした以外は例2と同様にして電気二重層キャパシタ素子を作製し、例1と

同様に性能を評価した。初期容量は4.2F、初期内部抵抗は0.25Ωであり、サイクル試験後の容量は2F、内部抵抗は4.1Ωであった。

【0027】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極に含まれる結合材であるポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂は耐熱性が高いため、分極性電極を高温で加熱処理したり減圧下で加熱処理したりできる。そのため、活性炭中にある水分を高度に乾燥除去できる。

【0028】また、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂は有機電解液に対する耐性があり、金属等の集電体への接着強度もきわめて優れる。このため、ポリイミド樹脂及び／又はポリアミドイミド樹脂を結合材として有する分極性電極を正極及び負極とする電気二重層キャパシタは、大電流密度で充放電サイクルを繰り返しても、長期間にわたって電圧を印加しても、作動性能が安定しており、電極自体の内部抵抗の増加も少ない。

フロントページの続き

(72)発明者 河里 健
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内